

О СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В КОМПЛЕКСАХ Fe(III)

Ю.В. Яблоков¹, В.В. Зеленцов², М.А. Аугустыниак-Яблокова¹, А. Крупска¹, Е. Мрозински³

¹ Институт Молекулярной Физики ПАН, Познань, Польша

² Московский Физико-Технический Институт, Долгопрудный, Россия

³ Институт Химии Вроцлавского Университета, Вроцлав, Польша

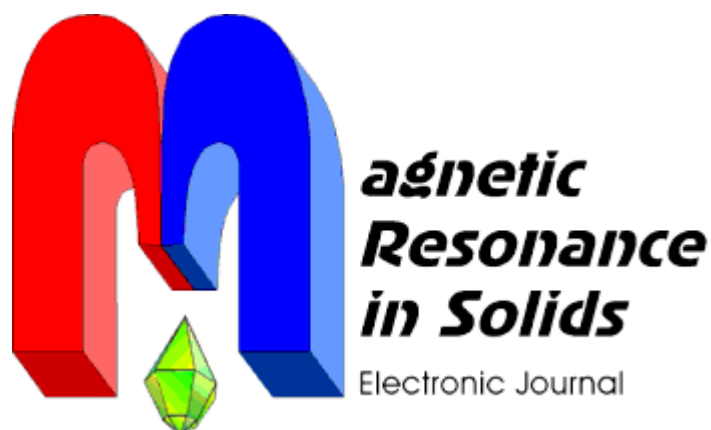
SPIN TRANSITIONS IN Fe(III) COMPLEXES

Yu.V. Yablokov¹, V.V. Zelentsov², M.A. Augustyniak-Yablokov¹, A. Krupska¹, E. Mrozinski³

¹ Institute of Molecular Physics PAS, Poznan, Poland

² Moscow Physical-Technical Institute, Dolgoprudnyi, Russia

³ Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław, Poland



*Volume 6, No. 1,
pages 229-239, 2004*

<http://mrsej.ksu.ru>

О СПИНОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В КОМПЛЕКСАХ Fe(III)

Ю.В. Яблоков¹, В.В. Зеленцов², М.А. Аугустыняк-Яблокова¹, А. Крупска¹, Е. Мрозински³

¹ Институт Молекулярной Физики ПАН, Познань, Польша

² Московский Физико-Технический Институт, Долгопрудный, Россия

³ Институт Химии Вроцлавского Университета, Вроцлав, Польша

Процесс перехода высокий спин (ВС) ↔ низкий спин (НС) изучен в поликристаллах тиосеми-карбазонатов Fe(III) состава $M[\text{Fe}(\text{Th-R-Sa})_2]$ с $M, R = \text{Na}, \text{H}$ (**A**); $\text{NH}_4, 5\text{-Br}$ (**B**) и $\text{K}, 5\text{-Br}$ (**C**) методом ЭПР при атмосферном и гидростатическом до 600 МПа давлениях в интервале температур 80 - 400 К. Измерены также $\chi(T)$ и μ_{eff} образцов для $T = 1.8 - 400$ К. В **A** спиновый переход (СП) является протяженным: μ_{eff} изменяется от $5.9 \mu_B$ при 330 К до $5.7 \mu_B$ при 50 К, после чего спадает до $3.4 \mu_B$ при 1.8 К. Анализ ширины линии ЭПР показал, что ΔB имеет обменное происхождение. НС комплексы (НСК) не распределяются среди ВСК статистически, а собираются в ограниченных областях структуры – в доменах. Плотность НСК в доменах повышается с понижением T (ΔB изменяется от $\sim 70 - 80$ мТ при 200 К до ~ 20 мТ при 80 К). В процессе СП ширина линии ΔB резко изменяется в двух областях температуры (240 – 236 К и 195 – 191 К), указывая на перераспределение НСК в доменах. В области 195 – 191 К СП сопутствует быстрое увеличение количества НСК.

Приложение внешнего давления P стимулирует СП, однако характер процесса (ВС) ↔ (НС) зависит от T . При $T > 240$ К НСК не распределяются случайным образом, однако их плотность в областях скопления невысока ($\Delta B_{\text{мин}} > 50$ мТ). Приложение P ниже 236 К частично разрушает домены, часть НСК возвращается при этом в ВС состояние. При понижении T область перестройки доменов смещается в сторону высоких P .

СП в **B** совершается в интервале температур 100 – 250 К (в интервале 150 - 200 К резко) и так же через образование доменов, но в отличие от **A** плотность НС комплексов в доменах нарастает очень быстро. Уже в начале регистрации ЭПР при $P_{\text{ам}} \Delta B(240 \text{ К}) \sim 21$ мТ; $\Delta B(170 \text{ К}) \approx 13.7$ мТ. В области равного содержания НСК и ВСК при $T \sim 140$ К происходит резкий переход от раздельного существования фаз НСК и ВСК к распределенному состоянию комплексов. Давление приводит к СП, как и температура. При $P_{\text{мах}} = 600$ МПа в новое спиновое состояние переходит примерно половина комплексов. Эта область P так же отвечает переходному состоянию кристалла. Она смещается в область более низких P при понижении T . СП в **C** происходит в интервале T 360 – 250 К. Его изучение позволило лучше осознать роль T и P в процессе спинового перехода.

Процессы образования и деструкции доменов показывают определенный гистерезис. Нарастание плотности НСК в преддоменном состоянии характеризуют парные корреляции НС комплексов. Резкие трансформации доменов определяются кооперативными эффектами. Процессу перехода кристалла с доменами НС комплексов к равновесному при данных T и P состоянию свойственны черты саморегулирования.

SPIN TRANSITIONS IN Fe(III) COMPLEXES

Yu.V. Yablokov¹, V.V. Zelentsov², M.A. Augustyniak-Yablokov¹, A. Krupska¹, E. Mrozinski³

¹ Institute of Molecular Physics PAS, Poznan, Poland

² Moscow Physical-Technical Institute, Dolgoprudnyi, Russia

³ Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Wroclaw, Poland

The process of the high spin (HS) ↔ low spin (LS) transition is studied in the polycrystals of the Fe(III) thiosemi-carbazonates, $M[\text{Fe}(\text{Th-R-Sa})_2]$, with $M, R = \text{Na}, \text{H}$ (**A**); $\text{NH}_4, 5\text{-Br}$ (**B**) and $\text{K}, 5\text{-Br}$ (**C**) by the EPR method at atmospheric and hydrostatic pressure up to 600 MPa in the 80 - 400 K temperature range. The $\chi(T)$ and μ_{eff} were also measured for $T = 1.8 - 400$ K. Spin transition (ST) in **A** is a continued one: μ_{eff} changes from $5.9 \mu_B$ at 330 K up to $5.7 \mu_B$ at 50 K whereupon changes sharply to $3.4 \mu_B$ at 1.8 K. The analysis of the EPR line width ΔB has shown its exchange origin. LS complexes (LSC) are not statistically distributed among the HS ones (HSC), but are gathered in a limited regions of structure – domains. The density of the LSC in domains increases with the T lowering. (ΔB changes from $\sim 70 - 80$ mT at 200 K down to ~ 20 mT at 80 K). The line width ΔB sharply changes in the ST process at the two T intervals (240 – 236 K and 195 – 191 K), pointing to the redistribution of the LSC in domains. Within 195 – 191 K this phenomenon is accompanied by the sharp increase of the LSC quantity.

The application of the external pressure P stimulates ST, however the character of the (HS) ↔ (LS) process depends on T . At $T > 240$ K LSC are not distributed accidentally, nevertheless their density at the regions of gathering is not high ($\Delta B > 50$ mT). The application of P below 236 K destroys domains partly, a number of the LSC returns to the HS state. The domains reorganization occurs at increasingly high P values at the T lowering.

ST takes place in **B** at the temperature interval 100 – 250 K (in interval 150 - 200 K it occurs more rapidly). It occurs through the domain formation as well but, contrary to the **A** case, the density of the LSC in domains grows very quickly. Already at the beginning of the EPR registration at $P_{\text{ам}} \Delta B(240 \text{ К}) \sim 21$ мТ; $\Delta B(170 \text{ К}) \approx 13.7$ мТ. In the T interval corresponding to the equal LSC and HSC contents, at $T \sim 140$ K, the abrupt transition from the separate existence of the LSC and HSC phases to their distributed state takes place. The pressure leads to the ST as well as the temperature does. About half of the complexes passes to the new spin state at $P_{\text{мах}} = 600$ MPa. The state of the crystal is a transitional one at this P region. It shifts to the lower pressures at the temperature lowering. ST in **C** occurs in the 360 – 250 K T range. Its study allows to understand better the role of T and P at the ST process.

The processes of the domain formation and destruction show a definite hysteresis. The increase of the LSC density at the pre-domain state is defined by the pair correlations of the LS complexes. The cooperative effects lead to the sharp transformation of domains. The features of the self-regulation are inherited to the process of the transition of the crystal with the LS complex domains to the state equilibrium at given T and P .

1. Введение

В настоящее время осознано, что область пересечения термов на диаграмме Танабэ-Сугано, имеющих наименьшую энергию и различную мультиплетность, определяет только возможность перехода магнитных ионов с конфигурацией $3d^4 - 3d^7$ из одного спинового состояния в другое [1-3]. Сам процесс перехода – его быстрота и область температур, в которой спиновый переход (СП) имеет место в различных соединениях, определяется другими факторами. Причиной, обуславливающей развитие СП, являются взаимодействия между комплексами в новом спиновом состоянии. Это непосредственно следует из того факта, что только в растворах комплексов «спин-активных» ионов соотношение количества комплексов в низко-спиновом (НС) и высоко-спиновом (ВС) состояниях определяется Больцмановской заселенностью соответствующих термов [3]. Всё многообразие спиновых переходов, среди которых можно назвать размытые и резкие, монотонные и ступенчатые, полные и незавершенные [2], присуще веществам в кристаллическом состоянии. Утверждение о существенной роли взаимодействий в спиновых переходах является почти очевидным, однако эту проблему нельзя считать решенной, и оно лишь подчеркивает ее важность.

Можно *a priori* ожидать, что сила и природа взаимодействий между комплексами одинакового спина должны зависеть от свойств комплекса и кристалла в целом, прежде всего – от их симметрии и от наличия структурных связей между комплексами в кристаллической решетке. В литературе рассматривались разные механизмы взаимодействий между комплексами, находящимися в одинаковых спиновых состояниях: электрон-фононная связь [4-6], упругие взаимодействия [7,8], кооперативные ян-теллеровские взаимодействия [9]. Имея в виду большой диапазон различий спиновых переходов (спиновый переход может простирается на несколько сотен градусов, а может совершаться в пределах нескольких градусов), естественно предполагать, что дело скорее всего не ограничивается каким-то определенным видом взаимодействий. Однако среди них можно выделить один вид: взаимодействие комплекса с кристаллической решеткой и через решетку друг с другом. Их можно определить термином упругие взаимодействия [7,8]. Их специфика в соединениях со спиновыми переходами обусловлена различием размеров ионов в разных спиновых состояниях, и они присущи всем структурам со спиновыми переходами [7,8].

Взаимодействия между комплексами одинакового спина, по крайней мере в начале процесса, должны иметь парный характер и быть близкодействующими. Стало быть, для их осуществления концентрация комплексов должна быть достаточно высокой. Но процесс перехода неизбежно начинается с ничтожно малых концентраций комплексов в новом спиновом состоянии. Требуется выход из этой ситуации, и изучение процесса перехода имеет такое же большое значение, как и изучение его механизмов.

Еще на ранней стадии изучения СП было высказано предположение [4] о том, что спиновые переходы возникают в областях высокого содержания комплексов в новом спиновом состоянии, в доменах. Оно было воспринято исследователями, однако до последнего времени не удавалось получить прямых подтверждений существования доменов [10,11], не говоря уже о каких-либо сведениях об их структуре и организации. Нам удалось продвинуться в этом направлении, изучая с помощью электронного парамагнитного резонанса один из комплексов железа (III) – натриевую соль тиосемикарбазоната $Fe(III) Na[Fe(Th-Sa)_2]^-$, показывающего сильно растянутый спиновый переход [12,13]. Здесь мы приведем результаты изучения перехода $BC \leftrightarrow HC$ в двух других соединениях: $NH_4[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$ и $K[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$ [2], а также новые данные для $Na[Fe(Th-Sa)_2]$.

Названные соединения принадлежат к обширному классу тиосемикарбазонатов ароматических альдегидов железа (III) с общей формулой $M^+[Fe(Th-R-Sa)_2]^-$ [2,14]. Координационным полиэдром в этих соединениях является искаженный октаэдр $Fe[O_2N_2S_2]$ (рис. 1). Замещения M^+ и R приводят к различным типам спиновых переходов.

Традиционно спиновые переходы исследуются методами статической магнитной восприимчивости, гамма-резонансной и оптической спектроскопии и с помощью рентгеноструктурного анализа [1-3]. Использовался также и ЭПР, однако его роль ограничивалась главным образом фиксированием эффекта. Мы имели целью изучение процесса спинового перехода. Новый импульс исследования рассматриваемого феномена получили благодаря возможности экспериментальной реализации предсказанного ранее для этих соединений [15] спинового перехода под воздействием высокого (сотни МПа) давления. Впервые спиновые переходы при высоких давлениях наблюдались в комплексах $Fe(II)$ [16], теоретическое обоснование предложено в [17,18].

Спиновые переходы в названных соединениях фиксировались нами путем измерений магнитной восприимчивости, сопутствующие явления изучались методом ЭПР в X- и Q-диапазонах при атмосферном и гидростатическом давлении.

2. Экспериментальные результаты

Синтез веществ описан в [2,14]. Известно [см. 2], что в зависимости от условий синтеза вещества при неизменном составе могут иметь разные области перехода из ВС в НС состояние. Зависимость от температуры магнитной восприимчивости $NH_4[Fe(T-5Br-Sa)_2]$ нового синтеза ближе к таковой для образца $NH_4[Fe(T-5Br-Sa)_2]$ (b) [2] с той только разницей, что СП для него завершается полностью в интервале до 300 К.

Структура соединений. Из исследуемых веществ кристаллическая структура детально расшифрована только для $NH_4[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$, однако мотивы всех структур близки, а молекулы комплексов построены идентично. НС фаза $NH_4[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$ кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой P_{nca} [19]. Па-

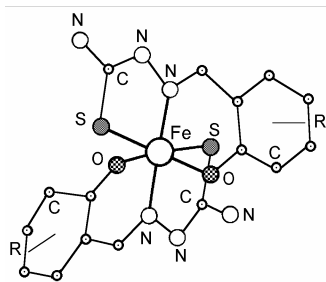


Рис. 1. Структура аниона $[Fe(Th-Sa)_2]$

Параметры элементарной ячейки $a = 21.179 \text{ \AA}$, $b = 11.755 \text{ \AA}$ and $c = 8.560 \text{ \AA}$. Ион Fe(III) координирован ONS-донорными атомами двух тиосемикарбонатных лигандов (рис. 1). Атомы кислорода, азота и серы расположены в двух взаимно перпендикулярных плоскостях с O и S в *cis* и N в *trans* позициях. Значительных отличий в структуре органических частей лигандов не наблюдалось. Этого не скажешь о геометрии ВС и НС полиэдров. Во всех изученных соединениях ВС октаэдры имеют большие размеры и сильно искажены. Углы L – Fe – L отличаются в них от таковых в правильном октаэдре на $\sim 20^\circ$. В ВС октаэдре длины связей Fe–S равны 2.44 \AA , а различия длин экваториальных связей Fe–N ($\sim 2.13 \text{ \AA}$) и Fe–O ($\sim 1.96 \text{ \AA}$) велики. В НС октаэдре углы L – Fe – L отличаются от углов в правильном октаэдре не более, чем на 4° . Расстояния Fe–S равны 2.234 \AA , и длины экваториальных связей Fe–N ($\sim 1.925 \text{ \AA}$) и Fe–O ($\sim 1.946 \text{ \AA}$) различаются

очень мало.

Магнитная восприимчивость. Магнитная восприимчивость была измерена в интервале температур $1.9 - 400 \text{ K}$ с помощью Сквид-магнетометра типа MPMSXL-5. Использовался палладиевый эталон, магнитная восприимчивость которого при $T = 293.1 \text{ K}$ принималась равной $5.30 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; были внесены поправки на диамагнетизм [20]. Сверхпроводящий магнит позволял варьировать магнитное поле от 0.1 до 5 T .

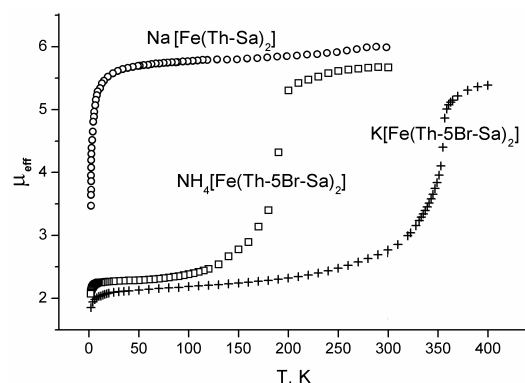


Рис. 2. Температурные зависимости магнитного момента соединений $M[Fe(Th-R-Sa)_2]$

На рис. 2 показаны температурные зависимости магнитных моментов изученных соединений. Спиновый переход BC \leftrightarrow НС в $Na[Fe(Th-Sa)_2]$ происходит в очень широком интервале температур. Магнитный момент очень медленно уменьшается, начиная примерно с 300 K до 50 K , после чего его величина резко падает. Видно, что даже при самой низкой температуре СП не завершен. Спиновые переходы в $NH_4[Fe(5Br-Th-Sa)_2]$ и $K[Fe(5Br-Th-Sa)_2]$ являются более резкими, они занимают интервалы $\sim 150 \text{ K}$, но происходят в разных диапазонах температур, чем и оправдывают выбор для исследований именно этих соединений.

Спектры ЭПР. Измерения порошкообразных образцов при атмосферном давлении проведены в X-диапазоне на спектрометре RADIOPAN SE/X-2547 в интервале температур $80 - 360 \text{ K}$ и в Q-диапазоне на спектрометре Varian E-12 при температурах $100 - 200 \text{ K}$. Измерения при гидростатическом давлении до 600 MPa в интер-

вале температур $80 - 400 \text{ K}$ выполнялись в X-диапазоне с помощью оборудования, описанного в [21]. Анализировались интегральная интенсивность сигнала НС комплексов $I_{\text{инт}}$ и ее зависимость от температуры T и давления P , ширины линий $\Delta B_{\text{инт}}$, g -факторы, интервалы T и P , в которых имел место СП, а также вид зависимостей $dI_{\text{инт}}/dT$ и $dI_{\text{инт}}/dP$. Особое внимание уделялось областям изменения параметров, в которых наблюдались особенности. Полезным для этой цели оказался так же контроль за эффективными параметрами: пиковой интенсивностью I слабо-полевой части производной сигнала ЭПР от максимума до нулевой линии и ее ширина на половине интенсивности ΔB . Адекватность изменения этих параметров и индивидуальной ширины сигнала ЭПР и его интегральной интенсивности иллюстрируют результаты их анализа, показанные ниже.

Спиновый переход в изученных соединениях обусловлен сменой основного терма 6S (электронная конфигурация $t_{2g}^3 e_g^2$, $S = 5/2$) на терм 2T (t_{2g}^5 , $S = 1/2$), расщепленный полями лигандов низкой симметрии и спин-орбитальным взаимодействием. ЭПР исследуемых комплексов в ВС состоянии представляет собой весьма протяженный спектр малой интенсивности. Причины этого обусловлены сравнительно параметрами тонкой структуры с величиной кванта $h\nu$ X-диапазона, большой шириной линий ЭПР, имеющих дипольную природу и не усредненных обменными взаимодействиями НС комплексов с ВС соседями, дополнительно размытых в спектрах ЭПР мелкокристаллических образцов. Эти спектры можно было наблюдать при высоких температурах, когда отсутствовали сигналы НС комплексов. При понижении температуры они быстро подавлялись возрастающими по интенсивности сигналами комплексов в НС состоянии.

Анализ спектров ЭПР НС комплексов опирался на сопоставление наблюдаемых сигналов, записанных в цифровом формате, теоретическим спектрам, которые строились с использованием стандартной программы WINEPR SimFonia Vnucser. Для оценки количества НС комплексов использовали в качестве стандарта $VaMnF_4$.

2.1 Данные для $Na[Fe(Th-Sa)_2]$

Результаты изучения этого соединения описаны в [12,13]. Главные из них сводятся к следующему. Хотя СП развивается весьма медленно (см. рис. 2) и концентрация НС комплексов, не превышала (при температуре 254 K) 0.1 весовых %, сигналы НС комплексов с $g_x = 2.293$; $g_y = 2.193$ и $g_z = 1.937$ уверенно детектировались, начиная с температур примерно 300 K . Ширина линии ΔB (270 K) равнялась $\approx 74 \text{ mT}$ и быстро уменьшалась с понижением температуры T (рис. 3). Плавное изменение ширины линии прерывалось резким ее уменьшением в области $240 - 236 \text{ K}$ на 12 mT (первый критический интервал, $T_c^{(1)\downarrow} = 238 \text{ K}$) и в области $195 - 191 \text{ K}$ ($T_c^{(2)\downarrow} = 193 \text{ K}$). Ниже 180 K ΔB изменялась очень слабо ($\Delta B(150 \text{ K}) = 21 \text{ mT}$). Наблюдался отчетливый гистерезис изменений ΔB в критических областях: $T_c^{(2)\uparrow} = 203 \text{ K}$, $T_c^{(1)\uparrow} = 244 \text{ K}$. В интервале измерений интегральная интенсивность сигнала вырастала примерно в 10 раз (двукратное

Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности $I(T)$ и ширины линии $\Delta B(T)$ ЭПР комплекса $\text{Na}[\text{Fe}(\text{Th-Sa})_2]$ при атмосферном давлении ($P = 0.1 \text{ MPa}$)

увеличение сигнала в интервале 280 – 140 К обязано закону Кюри). Следовало ожидать, что зависимость интенсивности $I(T)$ и $I_{\text{инт}}(T)$ будет иметь в $T_c^{(1)}$ и $T_c^{(2)}$ особенности, как и $\Delta B(T)$. Однако оказалось, что скачок интенсивности имел место только при $T_c^{(2)}$. В области $T_c^{(1)}$ $I(T)$ ($I_{\text{инт}}(T)$) увеличивалась монотонно.

Анализ поведения $\Delta B(T)$ привел нас к заключению [12], что уменьшение ширины линии обусловлено возникновением и усилением при понижении температуры обменных взаимодействий между НС комплексами. Как отмечалось, концентрация НС комплексов была крайне низкой. Ясно, что обменные взаимодействия между ними не могли бы возникнуть, если бы НС комплексы были распределены в массиве ВС комплексов статистически. Отсюда был сделан важный вывод, что начиная практически с момента своего зарождения, НС комплексы имеют тенденцию группироваться в ограниченных областях структуры кристалла. (Мы исключили возможность релаксационного сужения линий ЭПР, а так же принципиально возможное сужение за счет эффектов быстрых внутренних переходов ВС – НС, *interconversion effects*; мы вернемся к обсуждению этих вопросов ниже). Вслед за Сорай и Секи [4] в литературе для обозначения скоплений комплексов в новом спиновом состоянии используется термин *домены*. (Подчеркнем, что их существование оставалось гипотетическим). Мы сохраним его, однако оговоримся, что реальное физическое содержание этого термина в случае спиновых переходов отличается от такового как в случае ферромагнетизма (область кристалла, целиком состоящая из магнитных комплексов с ориентированными магнитными моментами), так и от того смысла, который вкладывали в него исследователи, пытаясь обнаружить *домены* при явлении *cross-over* (области структуры, целиком состоящие из комплексов в определенном спиновом состоянии).

Изучая зависимости $\Delta B(T)$ для $\text{Na}[\text{Fe}(\text{Th-Sa})_2]$, мы показали, что плотность НС комплексов в доменах не постоянна, она увеличивается при понижении температуры, причем в областях $T_c^{(1)}$ и $T_c^{(2)}$ это увеличение происходит скачкообразно. Выше $T_c^{(1)}$ имеет место процесс формирования доменов. В первой критической области плотность НС комплексов в доменах резко увеличивается без возрастания их комплексов в кристалле. (Мы связываем этот процесс с тем, что накопление НС комплексов, имеющих меньшие чем ВС комплексы размеры и являющихся по существу дефектами структуры, в ограниченных областях кристалла выгодно энергетически. Плотность НС комплексов определяется при этом неким равновесием между близкодействующими упругими взаимодействиями НС комплексов друг с другом и с кристаллической решеткой и энергией их тепловых колебаний). Ниже $T_c^{(1)}$ этот процесс продолжается и завершается в области $T_c^{(2)}$, когда увеличение плотности НС комплексов в доменах сопровождается и увеличением числа или размеров доменов (ЭПР не позволяет детализировать это явление). Здесь вступают в силу эффекты дальнего действия.

Опыты с давлением проводили при разных температурах во всем интервале изменений $\Delta B(T)$. Заслуживают акцентирования следующие факты (см. рис. 4).

а) Давление, как и температура, приводит к спиновому переходу.

б) При температурах выше $T_c^{(1)}$, т.е. выше критической температуры, при которой происходит выделение достаточно определенно сформировавшихся доменов, давление слабо влияет на процесс доменообразования. Например, при $T = 257 \text{ K}$ увеличение давления от 0.1 МПа до 300 МПа приводит к уменьшению ширины линии ЭПР от 62.3 мТ до 51.8 мТ. Распределение НС комплексов не является статистическим и в этих условиях. Процесс их группировки начался, однако о доменах говорить пожалуй рано, удобнее называть это состояние *преддоменным состоянием*, чтобы все-таки отличать его от состояния со статистически распределенными НС комплексами.

в) Интересным является результат воздействия давления на достаточно сформировавшиеся домены. С одной стороны, давление разрушает домены, переводя структуру в *преддоменное состояние* (в состояние, когда $\Delta B \approx 40 \text{ mT}$). С другой стороны, этот процесс сопровождается частичным обратным переходом НС \rightarrow ВС (рис. 4). Дело выглядит следующим образом. НС комплексы как молекулы с центральным ионом, имеющим размеры на 0.2 \AA меньше, чем окружающие молекулы, являются дефектами структуры. С точки зрения минимума энергии системы оказывается выгодным, когда эти дефекты не изолированы. При атмосферном давлении плотность молекул в новом спиновом состоянии определяется равновесным соотношением между выигрышем в упругой энергии за счет объединения дефектов и тепловой энергией молекул, стремящейся, вообще говоря, разрушить устанавливаемое расположение комплексов. Прикладываемое давление создает новые условия для оптимального при данной температуре соотношения между параметрами “бездефектных” и

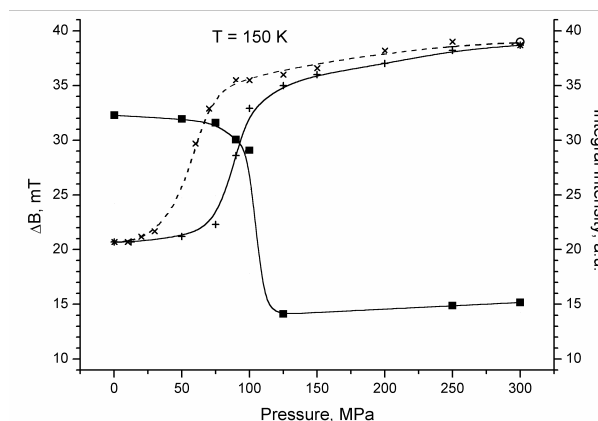
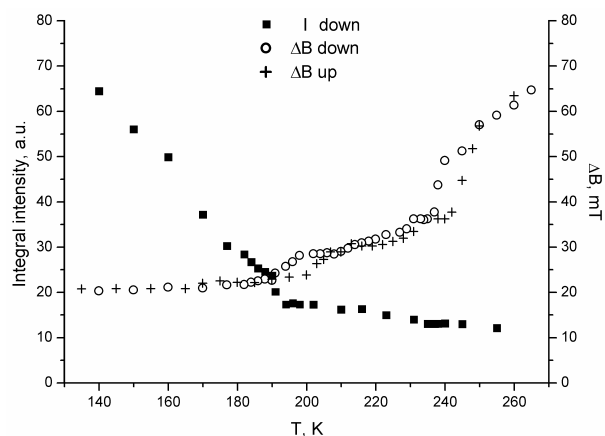


Рис. 4. Зависимости интенсивности $I(P)$ и ширины линии $\Delta B(P)$ ЭПР комплекса $\text{Na}[\text{Fe}(\text{Th-Sa})_2]$ при $T = 150 \text{ K}$

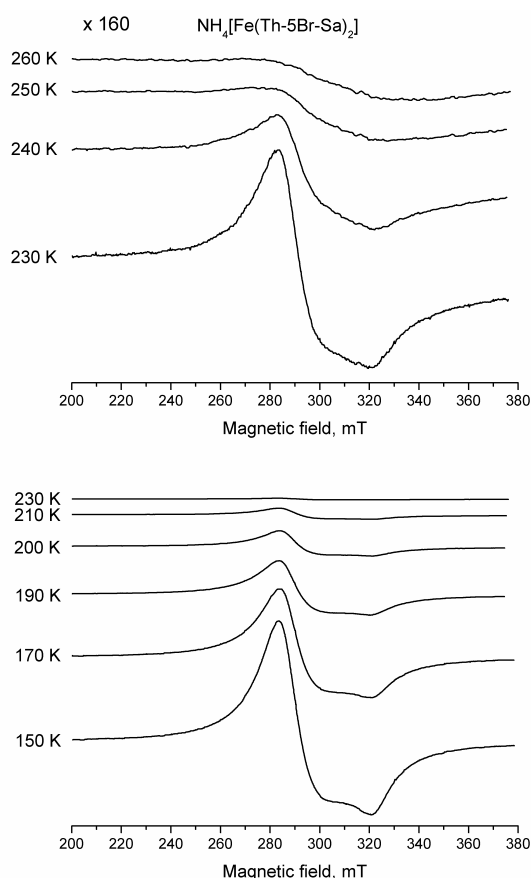


Рис. 5. Температурная зависимость спектра ЭПР комплекса $NH_4[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$ при $P = 0.1$ МПа

“дефектных” областей кристаллической решетки. В результате давление приводит к некоему состоянию с более равномерным распределением дефектов – комплексов железа (III) в НС состоянии. При этом теряется какая-то доля энергии, которая способствовала переходу ВС → НС и равновесие смещается в сторону ВС состояний. Дальнейшее повышение давления P снова приводит к продолжению процесса перехода ВС → НС.

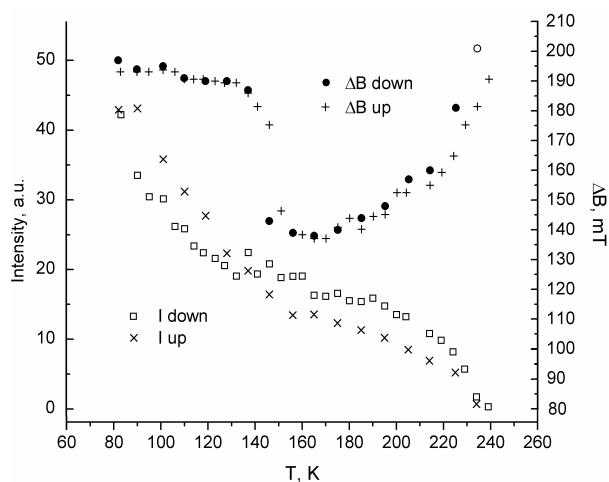
д) Чем ниже температура опыта, тем большие давления требуются для осуществления этого процесса.

2.2 Данные для $NH_4[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$.

Спектры ЭПР при атмосферном давлении записывали в интервале температур 80 - 300 К. Изучались так же мелкокристаллические образцы. Спектры ЭПР при гидростатическом давлении до 500 - 550 МПа регистрировались при температурах 312.5 К, 292 К, 283 К, 273 К, 250 К, 230 К, 199 К и 150 К.

$I(T)$ и $\Delta B(T)$ при $P_{атм}$ (0.1 МПа). Сигнал ЭПР, имеющий форму, типичную для центров с $S = 1/2$ и анизотропным g -фактором с $g_{\perp} = 2.197 \pm 0.005$ и $g_{\parallel} = 1.971 \pm 0.003$, уверенно детектировался при понижении температуры, начиная с T около 260 К (рис. 5) и был отнесен к возникающим в процессе СП низко-спиновым комплексам Fe(III). (Измерения в Q-диапазоне позволили выявить ромбичность g -фактора: $g_x = 2.213 \pm 0.003$, $g_y = 2.187 \pm 0.003$). В отличие от $Na[Fe(Th-Sa)_2]$ асимметрия формы сигнала была заметной с самого начала его наблюдения, а уже при ~ 240 К стала отчетливой.

Интегральная интенсивность сигнала (и $I(T)$) возрастала при понижении температуры до 80 К в десятки раз быстрее, чем следовало ожидать для обычного повышения интенсивности сигнала ЭПР за счет увеличения разности заселенностей спиновых подуровней (рис. 5, 6). Это хорошо согласуется с зависимостью $\mu_{эф}(T)$, приведенной на рис. 2. В начале регистрации ширина линии ΔB составляла $\sim 50 - 60$ мТ, затем резко уменьшалась до ~ 20 мТ при 240 К и до ~ 16 мТ при 220 К и более медленно до 13.7 – 13.9 мТ при 165 - 155 К, после чего очень резко возрастала до 18.7 мТ при $T = 140$ К, а затем до 19.4 мТ при 120 К, не изменяясь при дальнейшем понижении температуры до 80 К (рис. 6). Наименьшим значениям ΔB отвечало некоторое замедление роста интенсивности I сигнала в указанном интервале температур со средним значением $T = T_c = 160$ К. (Интегральная интенсивность $I_{инт}$ при этом увеличивалась монотонно). Эта температура примерно отвечает средней температуре интервала 240 – 80 К, в котором наблюдалось сильное увеличение сигнала ЭПР комплексов с $S = 1/2$ от начала их детектирования до окончания резкого роста, а так же примерно половинной величине сигнала ЭПР при $T = 80$ К. (Следует отметить, что в зависимости $I_{инт}(T)$ отсутствовал какой-либо гистерезис, тогда как для $\Delta B(T)$ он наблюдался. Данные, приведенные на рис. 6, иллюстрируют целесообразность использования параметра $I(T)$ наряду с $I_{инт}(T)$. Последний правильно передает увеличение количества НС комплексов в процессе СП, тогда как первый, чувствительно реагируя на особенности изменения параметров спектра ЭПР, позволяет судить о важной характеристике процесса СП – об особенностях процесса доменообразования; см. ниже).



$I(P)$ и $\Delta B(P)$ при фиксированных температурах. В этих опытах давление увеличивалось от 0.1 МПа до 500 – 550 МПа. Использовался один и тот же образец. Как и при изменениях температуры при атмосферном давлении, повышение P при неизменной температуре приводит к спиновому переходу из ВС состояния ионов Fe(III) в НС состояние и к наблюдению сигналов ЭПР НС комплексов Fe(III). Полученные данные суммированы в Таблице 1 и на рис. 7 и 8. Как видим, гидростатическое давление приводит к спиновому переходу даже при температуре $T = 312$ К, значительно ($>$ чем на 50

Рис. 6. Температурные зависимости интенсивности $I(T)$ и ширины линии $\Delta B(T)$ ЭПР комплекса $NH_4[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$ при атмосферном давлении ($P = 0.1$ МПа)

К) превышающей температуру, при которой ЭПР начинает фиксировать появление НС комплексов при атмосферном давлении. Его начало (снова с точки зрения ЭПР) имеет место при $P \approx 300$ МПа. Отметим следующие особенности спинового перехода в условиях гидростатического давления.

Как и в опытах при $P = \text{const}$, в случае $T = \text{const}$ при наблюдении процесса перехода по параметру $I(P)$ процесс выглядит двухступенчатым. Начиная с температуры 292 К, при увеличении давления наблюдается переходная область, которую удобно характеризовать средним значением $\langle P \rangle = P_c$, в которой изменяется характер поведения $I(P)$ и $\Delta B(P)$ (рис. 7 и 8). Переходная область имеет протяженность $\sim 120 - 150$ МПа и разделяет зависимости, наблюдаемые при СП, на две ветви примерно одинаковой протяженности в шкале P . Одна отвечает давлениям $P < P_c$, вторая $P > P_c$. На зависимости $I(P)$ наблюдается уменьшение интенсивности сигнала ЭПР в окрестности P_c . В то же время анализ интегральных интенсивностей приводит к монотонному увеличению $I_{\text{инт}}(P)$. Переходная область смещается в сторону меньших P при понижении T . При доступных в наших опытах давлениях не удавалось наблюдать обе ветви одновременно, то есть не удавалось наблюдать СП полностью в одном цикле изменения параметров. Каждая ветвь в отдельности занимает интервал давлений ~ 300 МПа, и эти интервалы сохраняются в опытах при различных температурах, смещаясь вместе с переходной областью в сторону меньших значений P при понижении температуры.

Зависимость $I(P)$ при повышении и понижении давления показывает определенный гистерезис. Выделим для каждой ветви зависимости $I(P)$ точки на ее середине и обозначим их как $P_{1/2}\uparrow$ и $P_{1/2}\downarrow$. Тогда $(P_{1/2}\uparrow - P_{1/2}\downarrow) = \Delta P$ характеризует величину гистерезиса, а $(P_{1/2}\uparrow + P_{1/2}\downarrow)/2 = P_{1/2}$. Величина гистерезиса невелика, но надежно превышает ошибки обработки опытных данных. Заметим, что в измерениях магнитной восприимчивости, как и в зависимостях $I_{\text{инт}}(P)$, гистерезис отсутствует.

Рассмотрим особенности поведения ширины линии $\Delta B_T(P)$. Мы уже отмечали, что давление приводит к СП даже в том случае, когда температура намного выше той, при которой начинается СП при атмосферном давлении. Например, при $T = 312.5$ К для начала СП требуется приложить $P \approx 250 - 300$ МПа. (Сигнал детектируется раньше, чем можно надежно измерять его ширину). При этом начальная ширина линии $\Delta B_{312.5}(300) \approx 24$ мТ, то есть существенно меньше начальной ширины линии, наблюдаемой при атмосферном давлении (см. Табл. 1 и рис. 6 и 8).

После появления сигнала ЭПР в опытах с давлением $\Delta B(P)$ уменьшается, достигает минимальной величины и затем достаточно резко возрастает. Начальная ширина линии при появлении НС комплексов, как и требуемое для этого давление, тем меньше, чем ниже температура опыта (конечно, величины давлений зависят от чувствительности спектрометра; последняя ниже у оборудования для наблюдения ЭПР под давлением, поэтому приводимые величины являются относительными; универсальным является параметр $\Delta B_T(P)$). Минимальные значения ширины линии также уменьшаются. Стоит однако отметить, что они не достигают величины 13.7 мТ, которая наблюдается при понижении температуры при атмосферном давлении. Давления, при которых происходит резкое уширение сигнала ЭПР, примерно отвечают нижней границе переходной области.

2.3. Данные для $K[\text{Fe}(\text{Th-5Br-Sa})_2]$.

Согласно данным магнитной восприимчивости спиновый переход в этом соединении начинается при температурах ≥ 360 К. Широкий и почти симметричный сигнал ЭПР, имевший при $T = 353$ К ширину $\Delta B \approx 55$ мТ, сужался при понижении температуры и при

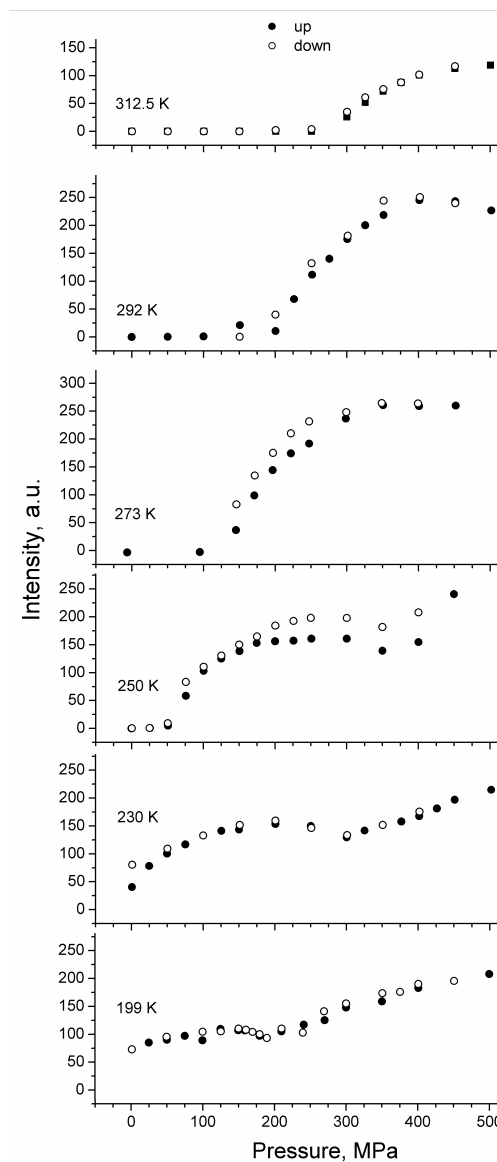


Рис. 7. Зависимости интенсивности $I(P)$ сигнала ЭПР комплекса $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{Th-5Br-Sa})_2]$ при температурах от 312 К до 199 К

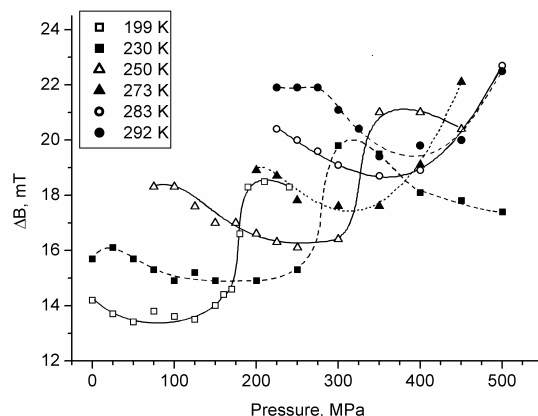


Рис. 8. Зависимости ширины линии $\Delta B(P)$ ЭПР комплекса $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{Th-5Br-Sa})_2]$ при температурах от 312 К до 199 К

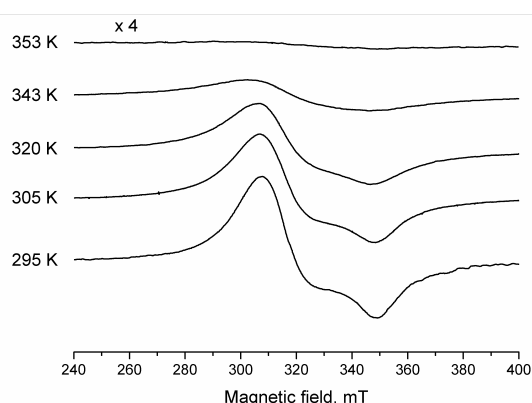


Рис. 9. Температурная зависимость спектра ЭПР комплекса $K[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$ при $P = 0.1$ МПа

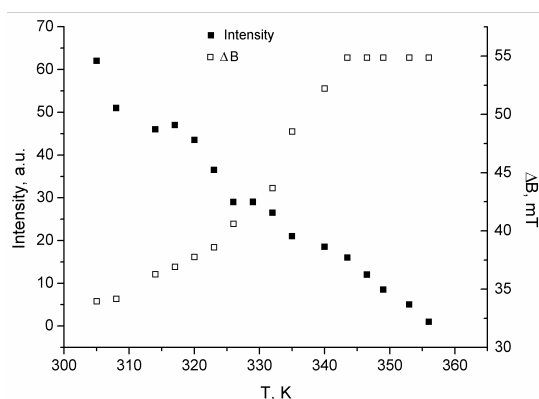


Рис. 10. Температурные зависимости интенсивности $I(T)$ и ширины линии $\Delta B(T)$ ЭПР комплекса $K[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$ при атмосферном давлении ($P = 0.1$ МПа)

состояния НС комплексов, имеющих электронный спин $S = 1/2$.

Рост интенсивности сигналов при понижении температуры за счет увеличения числа НС комплексов многократно превышает в использованных интервалах температур бальмановское увеличение интенсивности. Параметр $I(T)$ коррелирует с величиной $\mu_{\text{эф}}(T)$. Мы будем так же иметь его в виду, характеризуя полноту перехода при гидростатическом давлении.

Начнем обсуждение с рассмотрения ширин линий наблюдаемых сигналов ЭПР и их температурных зависимостей. НС комплексы возникают в массиве ВС комплексов. Магнитные моменты ВС комплексов с $\mu_{\text{эф}} \text{ BC} \approx 5.9 \mu_B$, окружающих НС комплексы, создают на них значительные локальные магнитные поля и должны приводить к большим ширинам линий ЭПР НС комплексов. Например, при зарождении НС комплексов в $Na[Fe(Th-Sa)_2]$ при высоких температурах ширина линии ЭПР имела дипольную природу и $\Delta B \sim 130$ мТ [12]. Сигналов с такими величинами ΔB в начале перехода следовало ждать и в других изученных соединениях. Однако в $NH_4[Fe(T-5Br-Sa)_2]$ $\Delta B_{0.1}(260)$ не превышала 22 мТ. При этом очень важно, что достаточно узкие сигналы наблюдались сразу, с начала их детектирования. При понижении T , как и в случае $Na[Fe(T-Sa)_2]$, наблюдалось дополнительное сужение линии ЭПР. С точки зрения условий наблюдения ЭПР при изучаемых спиновых переходах интересно соединение $K[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$, в котором переход сместился в область высоких температур. Начальная ширина сигнала ЭПР при $T = 366$ К велика (~ 55 мТ), однако она также уменьшается при понижении температуры и уже при комнатной температуре становится заметно меньшей (~ 30 мТ).

295 К ΔB равнялась 30.4 мТ (рис. 9). Наблюдалась явно выраженная анизотропия g -фактора ($g_x = 2.252 \pm 0.005$; $g_y = 2.164 \pm 0.005$; $g_z = 1.985 \pm 0.005$). Интенсивность возрастала при понижении температуры монотонно, без каких-либо искажений кривой $I(T)$ (рис. 10). Давление, приложенное при $T = 366$ К, быстро привело к появлению сигнала НС комплексов: Широкая, с $\Delta B \sim 60$ мТ, линия ЭПР появилась уже при давлении 50 - 75 МПа. Ее сужение при увеличении давления было меньшим, чем при понижении температуры, однако оно имело место, и при 550 МПа мТ ΔB имела величину порядка 43 мТ (рис. 11).

3. Обсуждение результатов

Данные магнитной восприимчивости и ЭПР показывают, что в изучаемых соединениях имеет место СП, который наблюдается как при понижении температуры, так и при повышении давления. Спиновый переход в разной степени размыт. Заключение магнитной восприимчивости $\chi(T)$ и ЭПР относительно интервала температур, в котором преимущественно совершается переход $BC \leftrightarrow НС$, в основном идентичны. ЭПР позволяет анализировать только сигналы НС комплексов. Хотя для $NH_4[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$ спектры ВС комплексов при $T > 260$ К, при которых НС комплексы не наблюдаются, выражены более отчетливо, чем в случае $Na[Fe(Th-Sa)_2]$, их было бы трудно расшифровать надежно из-за очень больших ширин линий. Причины этого аналогичны отмеченным выше. К тому же ВС спектры быстро подавляются возгорающими при понижении температуры сигналами НС комплексов. Сказанное здесь в еще большей степени относится к спектрам $K[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$, в которых СП совершается при более высоких температурах. Все это однако не обедняет результаты эксперимента, поскольку ничто не мешает изучению более простых спектров 2A -

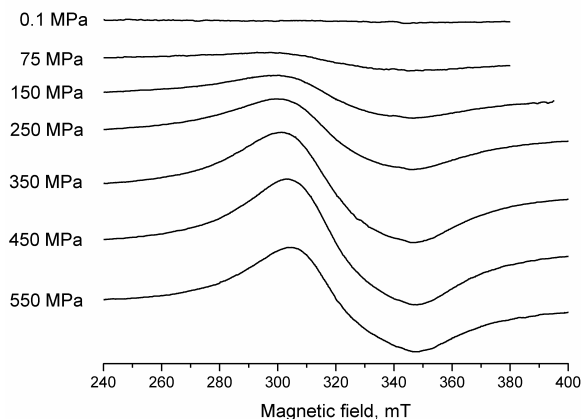


Рис. 11. Зависимость спектра ЭПР комплекса $K[Fe(Th-5Br-Sa)_2]$ от давления при температуре 366 К

Приведенные данные показывают, что в различных веществах $\Delta B(T)$ имеют разные величины при разных температурах, однако тенденции температурных изменений имеют одинаковый характер. Наблюдаемые ширины линий обусловлены прежде всего развитием спинового перехода, а не интервалом температур, в котором он наблюдается. Это позволяет не рассматривать в качестве причины сужения

линии при понижении T парамагнитную релаксацию. Это заключение подтверждают также данные опытов с давлением (см. также [13]), которое может приводить как с сужению, так и к расширению линий ЭПР независимо от того, при какой температуре происходят изменения ширины линии ЭПР.

Известно, что естественной причиной сужения линий ЭПР могут быть обменные взаимодействия между родственными партнерами. Однако обменные взаимодействия являются близкодействующими, быстро затухая при увеличении расстояния между парамагнитными комплексами. Они не могли бы быть эффективными в начале процесса СП при статистическом распределении возникающих НС комплексов. Изучая $\text{Na}[\text{Fe}(\text{Th-Sa})_2]$, мы пришли к заключению [12], что НС комплексы в процессе развития СП не располагаются в решетке ВС комплексов случайным и независимым образом, но группируются в ограниченных областях структуры (доменах) на расстояниях, достаточных для возникновения обменных взаимодействий. Более того, наблюдаемые изменения ширины линий свидетельствуют о том, с изменением температуры T обменные взаимодействия изменяются. Поскольку сам по себе обмен, как и магнитные диполь-дипольные взаимодействия, от температуры не зависит, его усиление может быть связано только с изменением взаимного расположения НС комплексов, прежде всего с изменением их плотности в доменах. Эти выводы должны быть сделаны и для новых представителей рассматриваемого класса веществ.

Низко спиновые комплексы группируются в доменах с самого начала спинового перехода. Этому способствуют внутримолекулярные переходы НС–ВС, трансляционная симметрия кристалла и тот факт, что близкое расположение «дефектов» – НС комплексов выгодно энергетически. Процессу агломерации НС комплексов противодействуют тепловые колебания ионов и комплексов. Поэтому естественно, что равновесные условия, определяющие плотность НС комплексов в домене, зависят от температуры.

В $\text{Na}[\text{Fe}(\text{Th-Sa})_2]$ СП сильно растянут, скорость накопления НС комплексов невелика, и это позволило исследовать процесс доменнообразования детально. В $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{Th-5Br-Sa})_2]$ область СП значительно уже. Плотность НС комплексов в доменах нарастает стремительно и уже к моменту наблюдения линии ЭПР являются обменно-суженными. Однако плотность эта не максимальна и увеличивается при понижении температуры от 240 К до $\sim 155 - 165$ К (рис. 3), сопровождаясь усилением обменных взаимодействий и уменьшением ширины линий ΔB . Мы отмечали при описании экспериментальных результатов для $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{Th-5Br-Sa})_2]$, что при $P = 0.01$ МПа к температурному интервалу $155 - 165$ К $\langle T \rangle = T_c = 160$ К в НС состояние переходит примерно половина комплексов железа. Наблюдаемое поведение $I(T)$ и $\Delta B(T)$ показывает, что при дальнейшем увеличении концентрации НС комплексов уже не происходит выделение доменов с ними. Ниже T_c условия, способствующие локализации НС комплексов, имеющих меньшие размеры, в доменах и определяемые выигрышем энергии данной области решетки, распространяются на весь кристалл. Домены перестают существовать в том виде, который они имели ниже T_c^{-1} . Перестройка кристаллической решетки происходит в узком интервале температур $150 - 130$ К, причем особенно резко в окрестности $T = 145$ К, примерно на 15 К меньшей T_c и обусловлена вероятно тем, что разделение кристалла на области, обогащенные комплексами, отличающимися своими размерами, не отвечает равновесному состоянию кристаллической структуры. Сказанное иллюстрируют изменения ширины линии ЭПР ΔB , показанные на рис. 6. Тот факт, что температура, вообще говоря, препятствует образованию доменов, иллюстрируют данные для $\text{K}[\text{Fe}(\text{Th-5Br-Sa})_2]$, которому вообще не свойственны домены с высокой плотностью РС комплексов.

Гидростатическое давление, как и понижение температуры, приводит к спиновому переходу, даже если оно прикладывается при температуре, более чем на 50 К превышающей начало перехода при атмосферном давлении. В принципе, это естественный результат, поскольку сжатие кристалла способствует условиям его перехода к состоянию, в котором комплексы имеют меньшие размеры. Ожидаемым можно считать и тот факт, что чем ниже температура опыта, тем меньшие давления требуются для начала спинового перехода. Примечательно, что и в случае спиновых переходов, вызываемых давлением, ширины линий ЭПР НС комплексов так же имеют обменную природу (это подтверждают данные на рис. 5-8). Следовательно, и в этих условиях спиновый переход начинается с образования доменов. Можно отметить, что когда давление прикладывалось при высоких температурах, плотность НС комплексов в доменах оказалась большей, чем в опыте с понижением T при атмосферном давлении, но так же монотонно возрастала при понижении T опыта. (Температурам 312 К, 292 К, 283 К, 273 К и 250 К отвечали $\Delta B_{\text{нач}} \approx 22.1$ мТ, 21.9 мТ, 20.5 мТ, 19 мТ и 18.4 мТ; при атмосферном давлении $\Delta B_{\text{нач}}$ при 260 К была равна 50 – 60 мТ и при 40 К ≈ 20.2 мТ). Эти данные указывают на аддитивность воздействия температуры и давления на спиновый переход. В то же время минимальная ширина линии при понижении T при атмосферном давлении оказалась меньше (то есть плотность – выше), чем при совместном действии температуры и давления воздействия температуры, указывая на то, что воздействие давления на СП проявляют свою специфику.

На примере $\text{Na}[\text{Fe}(\text{Th-Sa})_2]$ мы видели, что при медленном развитии спинового перехода, когда удавалось фиксировать состояния с малым содержанием НС комплексов и рассредоточенными доменами, давление вообще не способствует высокой концентрации НС комплексов. Его действие либо ограничивается созданием областей с «преддоменной» плотностью НС комплексов, либо приводит к трансформации доменов (если давление прикладывается в условиях развитых доменов). Когда же процесс перехода ВС – НС протекает быстро и доля доменов в общей структуре кристалла является значительной, давление не препятствует доменнообразованию (хотя остаются в какой-то мере и его «сдерживающие» тенденции, что проявляется в величинах наибольших плотностей НС комплексов (минимальных значений ΔB) в опытах с постоянными значениями P или T). Схожесть и различия воздействия температуры и давления на СП видны так же в особенностях процесса СП в переходной области.

Особенности поведения ширины линий ЭПР, а стало быть и особенности, связанные с наличием или отсутствием доменной структуры НС комплексов в области перехода, отвечающей примерно равному содержанию ВС и НС комплексов (см. рис. 5-9), наблюдались как и в опыте с понижением T при $P = 0.1$ МПа, так и в экспериментах с давлением при $T = \text{const}$. В то же время, поведение $\Delta B_T(T)$ и $\Delta B_T(P)$ при разных температурах имело различный характер. Из рис. 5-8 и Табл. 1 видно, что если в первом случае скачкообразное изменение ΔB наблюдалось ближе к окончанию переходной области (при понижении T), то во втором такое поведение ΔB предшествовало переходной области. Далее, начало и следующее за ним развитие спинового перехода до примерно равного содержания ВС и НС комплексов во всех случаях сопровождалось сужением линий ЭПР, показывая, что и в этих условиях процесс идет через образование доменов. Однако, если при низких температурах, начиная с 250 К и ниже, переход от доменов к более равномерному распределению НС комплексов по объему образца при повышении давления был резким (см. поведение $\Delta B(P)$ на рис. 8), занимая область давлений ≤ 50 МПа, то при температурах от 273 К до 312 К быстрота увеличения $\Delta B(P)$ после P_c была примерно такой же, как при $P < P_c$.

Таблица I. Данные о параметрах, характеризующих формирование доменов в $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{Th-5Br-Sa})_2]$

T, K	1-я ветвь						2-я ветвь		
	P в МПа		ΔB в мТ				МПа		
	$P_{1/2}$	$\Delta P_{1/2}$	$\Delta B_{\text{нач}}$ (при P)	$\Delta B_{\text{мин}}$ (при P)	δP (разр дом)	P_c	$P_{1/2}$	$\Delta P_{1/2}$	$P_{\text{насыщен}}$
312.5	328.5	11				> 500			
292	250	20	22 (280)	19.8 (400)	400–500	≥ 500			
283			20.5 (220)	18.9 (350)	400–500				
273	188	24	19 (180)	17.6 (300)	350–450	450			
250	86.5	14	18.5 (100)	16.2 (250)	300–350	350			
230	28	14	16 (0.1)	14.8 (160)	250–300	300	425	10	> 500
199	< 0.1		14.2 (< 0.1)	13.5 (120)	150–180	200	375	15	500
150							275		400

Здесь $P_{1/2}$ – давление, определяющее среднюю точку 1-ой и 2-ой ветвей зависимости $I(P)$; $\Delta P_{1/2}$ – величина гистерезиса образования доменов (по величине плотности НС комплексов); $\Delta B_{\text{нач}}$ – ширина линии ЭПР при давлении P , определяющем начало регистрации ЭПР; $\Delta B_{\text{мин}}$ – ширина линии ЭПР, отвечающая максимальной плотности НС комплексов в доменах; δP – область давлений, в которой происходит разрушение доменов; $P_{\text{насыщен}}$ – давление, характеризующее завершение процесса перехода ВС \rightarrow НС.

Наконец, обратим внимание на различия прямого и обратного процессов доменообразования. Можно считать, что агрегации НС комплексов в доменах, например при $P < P_c$, и переходу от структуры, включающей фазы ВС и НС комплексов, к ее состоянию с примерно равным распределением комплексов в разных спиновых состояниях отвечает выигрыш определенного количества энергии. Обратный процесс требует отличающихся количеств тепловой энергии (когда изменяется T при $P = \text{const}$) или упругой энергии (когда изменяется P при $T = \text{const}$). В результате оказывается возможным наблюдение весьма специфического явления: гистерезиса процесса образования и трансформации доменов НС комплексов. В энергетический баланс этих процессов дают вклад и локальные и кооперативные взаимодействия между комплексами и решеткой. При резко происходящих переходах различить их затруднительно. Можно, однако, полагать, что энергетические характеристики, связанные с упругими свойствами деформирующейся решетки, идентичны независимо от того, как протекает спиновый переход. Это делает особенно ценными результаты, полученные при изучении растянутого перехода в $\text{Na}[\text{Fe}(\text{Th-Sa})_2]$, а так же результаты опытов с давлениями. Мы надеемся, что дальнейшее изучение обсуждаемых явлений позволит глубже понять их и количественно охарактеризовать эффекты близких и далеких корреляций в явлениях спиновых переходов.

4. Заключение

Изучение методом ЭПР спинового перехода в кристаллах $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{Th-5Br-Sa})_2]$ и $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{Th-5Br-Sa})_2]$ вместе с проведенным ранее исследованием $\text{Na}[\text{Fe}(\text{Th-Sa})_2]$ [12,13] привело к надежным заключениям о том, что процесс перехода осуществляется через образование доменов, преимущественно содержащих комплексы в новом, НС состоянии. Такой подход анализировался в литературе теоретически на протяжении нескольких десятков лет, но только теперь получил экспериментальные подтверждения.

Спиновые переходы как физико-химическое явление обладают многими чертами, присущими фазовым переходам 1-го рода. В этом отношении обнаруженные нами явления доменообразования естественно вписываются в схе-

мы переходов с элементами структуры – зародышами новой фазы в массиве прежней фазы. Вместе с тем, полученные результаты содержат сведения о новых чертах, присущих процессам доменообразования. Обнаружение трансформаций доменов при их переходе к равновесному состоянию в изменяющихся физических условиях свидетельствует о процессе развития новой фазы – в нашем случае фазы комплексов в новом спиновом состоянии – как о процессе, которому свойственны черты саморегулирующейся системы.

Мы рассматриваем процессы образования доменов и их преобразования в структуры, отвечающие новой фазе НС комплексов с неизменной средней плотностью по всему объему кристалла, как процессы, обусловленные наличием близко- и дальне-действующих корреляций между комплексами в определенном спиновом состоянии и кристаллической решеткой. Мы полагаем, что анализ обнаруженных закономерностей, наглядно проявляющихся в поведении ширин линий ЭПР и их особенностей, позволит количественно охарактеризовать эти корреляции и процессы в целом.

Литература

1. P. Gütlich, *Struct. Bonding* (Berlin) 44 (1981) 83.
2. В.А. Коган, В.В. Зеленцов, Г.М. Ларин, В.В. Луков, Комплексы переходных металлов с гидроксидами. Москва, Наука, 1990, стр. 85-110.
3. P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2024.
4. H. Sorai, S. Seki, *J. Chem. Phys. Solids* 35 (1974) 555.
5. В.И. Шипилов, В.А. Фидирко, В.В. Зеленцов, В.М. Мокшин, *ФТТ* 21 (1979) 3553.
6. В.В. Зеленцов, В.М. Мокшин, С.С. Соболев, В.И. Шипилов, *Хим. Физика* 7 (1988) 51.
6. H. Spiering, T. Kohlhaas, H. Romstead, A. Hauser, C. Bruns-Yilmaz, J. Kusz, P. Gütlich, *Coord. Chem. Rev.* 190-192 (1999) 629.
7. H. Spiering, N. Willenbacher, *J. Phys.: Condens. Matter* 1 (1989) 10089.
8. T. Kambara, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 4199.
9. E.W. Muller, H. Spiering, P. Gütlich, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1439.
10. G. Molnar, A. Boussekson, A. Zwick, J. McGarvey, *Chem. Phys. Lett.* 367 (2003) 593.
11. Yu.V. Yablokov, V.V. Zelentsov, M. Augustyniak-Jablokow, A. Krupska, J. Mrozinski, *Mater. Science* 21 (2003) 215.
12. V.V. Zelentsov, Yu.V. Yablokov, M. Augustyniak-Jablokow, A. Krupska, J. Mrozinski, *Chem. Phys.* to be published.
13. В.В. Зеленцов, *Российский химический журнал* 49 (1996) 86.
14. С.С. Соболев. Диссертация к.ф.-м.н. «Природа аномальных спиновых переходов в парамагнитных соединениях железа». Москва, МФТИ, 1981, 133с.
15. D.C. Fisher, H.G. Drickamer. *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 4825.
16. V. Ksenofontov, H. Spiering, A. Sreiner et al., *J. Phys. & Chem. Solids.* 60 (1999) 393.
17. G.G. Levchenko, V. Ksenofontov, A.V. Stupakov, H. Spiering, Y. Garcia, P. Gütlich, *Chem. Phys.* 277 (2002) 125.
18. Н.А. Рябова, В.И. Пономарев, В.В. Зеленцов, В.И. Шипилов, Л.О. Атовмян, *Журн. Структ. Химии* 22 (1981) 111.
19. E. König, *Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1966.
20. M. Krupski, *Rev. Sci. Instr.* 67 (1996) 2894.